

#404

Japan Patent Dept.

Publicized Report of Patent

No. H 3-170148

Date of publicizing: July 23, 1991

Int. Cl.	Distinguishing No.	Adjustment No. in Office
A 61 C	7/14	7108-4C
	7/28	A 61 C 7/00 B

Request for examination: pending

Number of requested claims: 3

Name of invention: brackets for orthodontia

Application number: No. H 1-311885

Application date: Nov. 30, 1989

Inventor: Kiichi Nakajima

Hoya K.K., 7-5, 2-chome, Nakaochiai, Shinjuku-ku, Tokyo

Applicant: Hoya Co., Ltd., 7-5, 2-chome, Nakaochiai, Shinjuku-ku, Tokyo

Assigned representative: Shizuo Nakamura, patent attorney.

Detailed report

1. Name of invention
brackets for orthodontia

2. Sphere of patent request
(claim 1)

Claim 1 is concerning brackets for orthodontia which have the following characteristics. They are made from yttria stabilized sintered zirconia. This is partially stabilized zirconia which contains 1.7 to 3.2 mol % of yttria; the amount of tetragonal crystal zirconia is at least 50 mol % or more; the average particle diameter of the tetragonal crystal zirconia is 0.12 to 0.5 μm ; porosity is 1 % or less.

(claim 2)

Claim 2 is concerning brackets for orthodontia in claim 1 which also contain 0.5 wt. % maximum total of one or more oxides such as Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni in.

(claim 3)

Claim 3 is concerning the brackets for orthodontia in claim 1 or 2 where a coating layer consisting of 100 to 700 kg/mm² Vicker's hardness material with 50 to 300 μm thickness is arranged on the surface.

3. Detailed explanation of invention

(Field of industrial use)

This invention is concerning brackets for orthodontia that are used by an orthodontist. These brackets for orthodontia have excellent appearance and high strength.

(Prior art)

During orthodontial treatment, brackets bonded to each tooth are strongly pulled by metal wire, etc. Therefore, it must have high strength and high toughness so that it will not cause damage, chips, etc. Former materials for orthodontia that meet this requirement include stainless steel. However, stainless steel has a metallic luster and it stands out causing poor appearance.

As a solution for this problem, Japan patent No. S 64-25847 discloses brackets for orthodontia which use single crystal alumina. In addition, Japan patent No. S 64-46451 discloses brackets for orthodontia which use single crystal zirconia which contains yttria. Japan patent No. S 64-52448 discloses brackets for orthodontia which use ceramics that have spinel type crystals of magnesium oxide and aluminum oxide.

(Problems that this invention tries to solve)

Although the single crystal alumina in Japan patent No. S 64-25847 above has excellent transparency and good appearance, its processing cost is high. Not only that, its strength is directional, and its toughness is low. It is easy to crack or chip.

The single crystal zirconia which contains yttria in Japan patent No. S 64-46451 and the spinel type crystal ceramics in Japan patent No. S 64-52448 are transparent and their appearance is good. However, their mechanical strength is low, and they may be broken or bent easily.

Accordingly, the object of this invention is to offer brackets for orthodontia which have good appearance and high toughness and mechanical strength.

(Steps for solution)

This invention has been made in order to attain the above object. The brackets for orthodontia of this invention have the following characteristics. They consist of yttria stabilized sintered zirconia. This is partially stabilized zirconia which contains 1.7 to 3.2 mol % of yttria; the amount of tetragonal crystal zirconia is at least 50 mol % or more; the average particle diameter of tetragonal crystal zirconia is 0.12 to 0.5 μm ; porosity is 1 % or less.

According to the preferred state of this invention, it is possible to add color by adding 0.5 wt. % maximum total of one or more oxides such as Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni. In addition, to protect the teeth, it is possible to arrange a 50 to 300 μm thick coating with 100 to 700 kg/mm^2 Vicker's hardness.

In the following, this invention is going to be explained in detail.

According to this invention, by using the sintered zirconia defined, it is possible to acquire brackets for orthodontia which have high toughness and mechanical strength. That is, when this sintered zirconia body receives external stress, since part of the tetragonal crystal zirconia component undergoes a local phase transformation to a

monoclinic crystal, this absorbs the energy that tries to destroy the material (stress induced transformation reinforcing structure). Therefore, the material has high toughness and high strength.

In the sintered zirconia body which constitutes brackets for orthodontia of this invention, the average crystal particle diameter of the tetragonal crystal zirconia has to be 0.12 to 0.5 μm . If it is less than 0.12 μm , since the phase stability of the tetragonal crystal zirconia is too good, the stress induced transformation will not occur. Not only that, it is hard to make a dense sintered body. On the other hand, if it exceeds 0.5 μm , the phase stability of the tetragonal crystal zirconia becomes bad. A drop in corrosion resistance occurs at high temperature during sterilization or when it is kept in bodily fluid for a long time. When the material is stressed, a phase transformation occurs along the crystal particles in the entire material, so the particles may be destroyed.

If the average crystal particle diameter of the tetragonal crystal zirconia is 0.12 to 0.5 μm , the phase stability of the tetragonal crystal is high. In order for the stress induced transformation reinforcing structure to work effectively, the amount of tetragonal crystal zirconia should be at least 50 mol % or higher.

The porosity of this sintered zirconia body must be 1 % or less. If it exceeds 1 %, strength drops and it will not be transparent. Not only that, the phase stability of the tetragonal crystal zirconia also becomes bad, and corrosion resistance becomes bad. The physical properties of the sintered zirconia changes depending on the type of starting material powder, the sintering conditions such as molding conditions, sintering temperature, pressure, etc. Sintered zirconia having the above performance is realized when the amount of yttria which is a stabilizing substance is 1.7 to 3.2 mol %. If it is less than 1.7 mol %, the tetragonal crystal zirconia is unstable, and a dense sintered body cannot be acquired. On the other hand, if it exceeds 3.2 mol %, toughness drops considerably.

According to preferred state of this invention, the material can be colored by 0.5 wt. % maximum total of one or more oxides such as Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni. It can be blue, peach, yellow, green, etc. The brightness, color phase, and vividness are controlled by the type and amount of oxide. However, if it exceeds 0.5 wt. %, the color becomes dark, which is not preferred. By adding oxides such as Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, etc. to the starting material powder, it is possible to the lower sintering temperature so the crystal grain size can be minimized even more. A dense sintered part can be obtained without administering HIP treatment which will be discussed later.

The Vicker's hardness of the sintered zirconia body is 900 to 1250 kg/mm^2 , and it is much softer than alumina. In some patients, the brackets contact adjacent teeth which may be worn due to teeth quality or the arrangement of the teeth. A coating layer which consists of a material softer than natural teeth or close to the hardness of natural teeth (essentially, 100 to 700 kg/mm^2 Vicker's hardness) can be used to prevent the above wear. If the thickness of the coating layer is less than 50 μm , the coating layer will be worn. On the other hand, if it exceeds 300 μm , the brackets will be hard to release from the sintered body, etc. A 50 to 300 μm range is good. The coating layer can be a single polymer resin such as polyurethane resin mixed with an inorganic powder such as alumina, magnesia, silica, or crystallized glass which have a divided phase of mica, etc. As will be explained in the following, it can be directly coated on the sintered zirconia body or held by adhesive.

The brackets of this invention can be manufactured by the following method, for instance. A solution of zirconium oxy chloride with high purity that does not contain elements poisonous to the human body such as mercury or arsenic and a solution of yttrium chloride are mixed so that the yttria concentration will be 1.7 to 3.2 mol % by oxide conversion. A precipitation acquired by a conventional co precipitation method, hydrolysis method, or thermal decomposition method is dried, and temporarily baked at 800 to 1000°C. After that, it is smashed by a ball mill or attrition mill, and a starting material powder is acquired. The oxides for coloring or reducing the sintering temperature, can be mixed with the above solution, for example, simultaneously as a solution of a water-soluble salt such as chloride. The starting material powder acquired by this method has good sintering properties. It mainly consists of a uniform distribution of monoclinic surface crystals and tetragonal crystals with 0.1 μm or less average primary particle diameter. A similar starting material powder can be acquired by metal alkoxide methods, sol gel methods, gas phase methods, etc.

Next, this starting material powder is molded by conventional molding methods such as rubber press method, metal mold method, extrusion, injection molding, etc. After this molded body is skinned, temperature is increased up to 1200 to 1400°C at 20 to 100°C/hour. It is sintered at that temperature for 10 minutes to 3 hours. Then it is cooled down to approximately 600°C at 200 to 500°C/hour. After that, it is naturally cooled down to room temperature. If the sintering temperature is less than 1200°C, sintering is insufficient. However, if it exceeds 1400°C, the tetragonal crystals become unstable because of crystal particle growth. This is especially important for material that contains a low amount of yttria that is expected to have high toughness. Therefore, a dense sintered body cannot be acquired, and its corrosion resistance also becomes bad. Accordingly, a sintered body with the desired composition, crystal structure, and crystal particle diameter can be acquired. However, the porosity of this sintered body is 0.7 to 1.7 %, and mechanical strength and appearance may be insufficient. In such cases, a HIP treatment can be administered to the sintered body. That is, the sintered body is heated for 10 minutes to 3 hours under 1000 to 2000 pressure at 1100 to 1400°C. This HIP treatment eliminated porosity in the sintered body, and it becomes dense such as 1 % or less porosity. In addition, incomplete crystal particles can be eliminated. Transparency is good and appearance is improved. This HIP treatment has to be done under a non-reducing atmosphere. If the zirconia is reduced, it will become black or brown. If there is carbon or carbide in the atmosphere, a similar color may be found, so this should be avoided.

Next, the sintered body is processed into brackets for orthodontia of the desired type. The molded body which has been manufactured by rubber pressing method, metal mold method, or extrusion is temporarily baked before final baking. When the molded body is manufactured by injection molding, the sintered body can be in the shape of the desired brackets for orthodontia. In many cases, the only additional processing required will be barrel polishing.

The surface of the brackets for orthodontia manufactured by this method can be coated, if necessary, with material that is softer than natural teeth or close to the hardness of natural teeth (100 to 700 kg/mm² Vicker's hardness) such as a polymer such as epoxy or polyurethane resin, or products filled with an inorganic powder such as alumina, magnesia, silica, or crystallized glass with a mica divided phase. The coatings are 50 to

300 μm thick and they can be done using direct dip coating, brush coating, or by using an epoxy-based adhesive. Accordingly, it is possible to prevent tooth wear teeth that could happen depending on the patient's tooth quality or arrangement when the brackets contacts other teeth. As in the above, if the thickness of this coating layer is less than 50 μm , the coating layer will wear off and be lost. On the other hand, if it exceeds 300 μm , it may release from the sintered brackets.

(Example of practice)

Next, based on example of practice, this invention is going to be explained in more detail.

Example of practice 1

A solution of zirconium oxy chloride with 99.5 % or higher purity and a solution of yttrium chloride with 99.5 % or higher purity were prepared so that the yttria concentration was 2.0 mol % by oxide conversion. A solution of zinc chloride with 99.0 % purity was added and mixed so that the zinc oxide concentration was 0.3 wt. % per entire oxide conversion. It was heated gradually up to 100°C to remove the moisture. Then acquired precipitation was dried, smashed, and sintered at 900°C. After that, water was added, and it was smashed for 24 hours in a zirconia ball mill. The starting material powder acquired by this method consisted of monoclinic crystal zirconia and 38 mol % tetragonal crystal zirconia. Its average primary particle diameter was 0.02 μm , and its relative surface area was 20 m^2/g .

Next, this starting material powder was molded into brackets and test samples for physical measurement by injection molding. After they were skinned, the temperature was increased to 1200°C at 100°C/hour in an electric oven. They were baked at that temperature for 2 hours. Then they were cooled down to approximately 600°C at 500°C/hour. After that, they were cooled down to room temperature in the oven. The amount of tetragonal zirconia of this sintered body was 90 mol %; the average particle diameter was 0.15 μm . When its relative weight was measured by Archimedes' method, it was 6.05. Since the ideal density is almost 6.1 g/cm^3 , the porosity was 0.8 %. These sintered brackets were polished in a barrel, and white, shiny brackets were manufactured. When flexural strength of the sintered test samples was measured by JIS R1601 and their toughness was measured by IM (indentation micro fracture) method by Vicker's pressure mark using a 30 kg load, they were 1140 MPa and 10.5 MPa $\sqrt{\text{m}}$.

Example of practice 2

0.5 wt. % (by oxide conversion) of a solution of cadmium chloride with 98 % purity was mixed for with 99.5 % pure zirconia powder with which contained 2.5 mol % yttria. After the moisture was evaporated and removed, it was sintered at 950°C, and a starting material powder was manufactured. This powder consisted of monoclinic crystal zirconia and tetragonal crystal zirconia. The amount of tetragonal zirconia was 54.3 %, its relative surface area was 15 m^2/g .

Next, this starting material powder was turned into a spherical shape using a spray drier and molded into brackets and test samples for physical measurement by a metal molding method. After that, the temperature was increased to 1400°C at 100°C/hour in an electric oven. They were baked at that temperature for 2 hours. They were cooled

down to approximately 600°C at 500°C/hour. After that, they were cooled down to room temperature in the oven. The relative weight of this sintered body was 6.0. Porosity was 1.6 %. These sintered bodies were given an HIP treatment for 90 minutes at 1400°C under 2000 gas pressure in argon gas which contained 1 % oxygen. As a result, the amount of tetragonal zirconia contained in this sintered body was 95 mol %; the average particle diameter was 0.45 µm; its relative weight was 6.09 (porosity: 0.2 %), and it was close to a pearl color. These sintered brackets were polished in a barrel, and shiny yellow brackets were manufactured. When the flexural strength of the sintered test samples was measured by JIS R1601 and toughness was measured by an IM method by Vicker's pressure mark, they were 1500 MPa and 6.7 MPa √m.

Example of practice 3

A solution of zirconium oxy chloride with 99.5 % or higher purity and a solution of yttrium chloride with 99.5 % or higher purity were prepared so that the yttria concentration was 3.0 mol % by oxide conversion. A solution of cobalt chloride with 98.0 % purity and a copper chloride solution with 98 % purity were added and mixed so that the cobalt oxide concentration was 0.3 wt. % and the copper oxide concentration was 0.2 wt. % per entire oxide conversion. The precipitation acquired by adding an ammonium solution was dried, smashed, and sintered at 1000°C. After that, water was added, and it was smashed for 24 hours in a zirconia ball mill. This starting material powder consisted of monoclinic crystal zirconia and 68 mol % tetragonal crystal zirconia. Its relative surface area was 10 m²/g.

Next, this starting material powder was molded in a rubber mold by isostatic pressing at 2 ton/cm². The temperature was increased to 1200°C at 100°C/hour in an electric oven. They were baked at that temperature for 2 hours. They were cooled down to approximately 600°C at 500°C/hour. After that, they were cooled down to room temperature in the oven. The amount of tetragonal zirconia contained in the sintered material was 85 mol %; its average particle diameter was 0.2 µm. Its relative weight was 6.02 (1.3 % porosity). This sintered body was polished and processed into brackets and test samples for physical measurement. These sintered bodies were given an HIP treatment for 90 minutes at 1200°C. As a result, the relative weight became 6.1 (porosity rate almost 0). The sintered brackets were polished in a barrel, and transparent blue brackets were manufactured. When the flexural strength of the sintered test samples was measured by JIS R1601 and toughness was measured by an IM method, they were 1540 MPa and 5.2 MPa √m.

Example of practice 4

The brackets and test samples for physical measurement manufactured following example of practice 3 were dip-coated in liquid polyurethane resin currently available on the market (manufactured by Nippon Polyurethane Co., RU-39) containing 10 wt. % of the zirconia starting material powder manufactured in example of practice 3 and they were cured. A coating with 1.20 µm thickness and 150 kg/mm² Vicker's hardness was formed. Shiny brackets which prevent wear of natural teeth were manufactured. There was no change in strength and toughness of the material by due to the coating layer.

Example of practice 5 to 10

The physical properties of brackets manufactured by similar methods as example of practice 3 were made by changing the composition, sintering temperature, and HIP treatment temperature. These were evaluated, and the results are shown in table 1. Table 1 also contains the results from examples of practice 1 to 4 above.

table 1

ex. of practice	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
yttria contained amount (mol %)	2.0	2.5	3.0	3.0	1.75	1.75	2.6	3.1	2.0	2.6
metal-oxide and its contained amount (wt. %)	ZnO 0.3	CdO 0.5	CoO 0.3	CoO 0.3	NiO 0.4	MnO 0.5	-	Cr ₂ O ₃ 0.3	-	ZnO 0.4
Sintering temperature (°C)	1200	1400	1200	1200	1200	1300	1400	1350	1400	1200
HIP treatment temperature (°C)	-	1400	1200	1200	1200	1200	1350	1350	1300	1200
relative weight of final sintered body (g/cm ³)	6.05	6.09	6.1	6.1	6.07	6.09	6.09	6.07	6.08	6.09
porous rate (%)	0.82	0.16	0	0	0.49	0.16	0.16	0.49	0.39	0.16
particle diameter of tetragonal crystal (μm)	0.15	0.45	0.2	0.2	0.2	0.3	0.45	0.3	0.4	0.2
tetragonal crystal contained amount (mol %)	90	95	85	85	65	60	95	80	70	95
flexural strength (MPa)	1140	1500	1540	1550	1400	1500	1600	1300	1450	1600
destruction	10.5	6.7	5.2	5.2	13.5	14.7	6.1	5.0	11.5	5.9

toughness (MPa \sqrt{m})											
color tone	white	yellow	blue	blue	brown	black	pale yellow	green	pale yellow	white	

(Effects of this invention)

As explained above, in this invention, tetragonal crystal zirconia is the main component. Compared to cubic crystal zirconia or alumina based ceramics, the brackets for orthodontia in this invention have higher toughness and strength and much less bending and chipping will occur. The porosity is 1 % or less which is extremely high density. The crystal particles are very fine, so the phase stability of the tetragonal crystal zirconia is excellent. A coloring close to that of natural teeth (compared to the former metal brackets) is possible. Since these brackets are also transparent, they have excellent appearance. If necessary, they can be coating to prevent wear of other teeth.

Applicant: Hoya Co. Ltd.

Assigned representative: Shizuo Nakamura, patent attorney

AMENDMENT

Feb. 20, 1991

TÖ: Mr. Satoshi Uematsu, Chief of the Patent Dept.

1. Indication of event

Patent No. H 1-311885

2. Name of invention

manufacturing method of bracket for orthodontia

3. Party who makes amendment

Relation to the event: Applicant of the patent

Name: Hoya Co. Ltd.

4. Assigned representative

address: 4-11, Take Bldg., 4th Floor, 3-chome, Iwamotochō, Chiyoda-ku, Tokyo

phone: 03-5687-6371

name: Shizuo Nakamura, patent attorney

5. Object of amendment

entire detailed report

6. Contents of amendment

attachment paper

Detailed report (amendment)

1. Name of invention
brackets for orthodontia

2. Sphere of patent request

(claim 1)

Claim 1 is concerning a manufacturing method of brackets for orthodontia which has the following characteristic. It consists of the following processes:

process (A) where zirconia powder which contains 1.7 to 3.2 mol % yttria and also consists of monoclinic and tetragonal crystals is molded;
process (B) where the molded body is sintered at 1200 to 1400°C;
process (C) where the sintered body is heat treated under 1000 to 2000 air pressure at 1100 to 1400°C.

(claim 2)

Claim 2 is concerning the manufacturing method for brackets for orthodontia in claim 1 which have the following characteristic: a maximum of 0.5 wt. % of one or more oxides such as Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni is contained in the zirconia powder in total.

(claim 3)

Claim 3 is concerning the manufacturing method for brackets for orthodontia in claim 1 or 2 which have the following characteristic: a coating layer is arranged on the sintered body after process (C).

3. Detailed explanation of invention
(Field of industrial use)

This invention is concerning brackets for orthodontia that are used by an orthodontist. These brackets for orthodontia have excellent appearance and high strength.

(Prior art)

During orthodontial treatment, brackets bonded to each tooth are strongly pulled by metal wire, etc. Therefore, they must have high strength and high toughness so that they will not suffer damage, chips, etc. Former materials for orthodontia that meet this requirement include stainless steel. However, stainless steel has a metallic luster and it stands out, causing poor appearance.

As a solution for this problem, Japan patent No. S 64-25847 discloses brackets for orthodontia which use single crystal alumina. In addition, Japan patent No. S 64-46451 discloses brackets for orthodontia which use single crystal zirconia which contains yttria. Japan patent No. S 64-52448 discloses brackets for orthodontia which use ceramics that have spinel type crystals of magnesium oxide and aluminum oxide.

(Problems that this invention tries to solve)

Although the single crystal alumina in Japan patent No. S 64-25847 above has excellent transparency and good appearance; its processing cost is high. Not only that, its strength is directional, and its toughness is low. It is easy to crack or chip.

The single crystal zirconia which contains yttria in Japan patent No. S 64-46451 and the spinel type crystal ceramics in Japan patent No. S 64-52448 are transparent and their appearance is good. However, their mechanical strength is low, and they may be broken or bent easily.

Accordingly, the object of this invention is to offer brackets for orthodontia which have good appearance and high toughness and mechanical strength.

(Steps for solution)

This invention has been made in order to attain the above object. The manufacturing method for brackets for orthodontia of this invention has the following characteristics. It consists of the following processes:

process (A) where zirconia powder which contains 1.7 to 3.2 mol % yttria and also consists of monoclinic and tetragonal crystals is molded;

process (B) where the molded body is sintered at 1200 to 1400°C;

process (C) where the sintered body is heat treated under 1000 to 2000 air pressure at 1100 to 1400°C.

Also, the manufacturing method for brackets for orthodontia has the following characteristic: a maximum of 0.5 wt. % of one or more oxides such as Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni is contained in the zirconia powder in total.

In the following, this invention is going to be explained in detail.

The manufacturing method for brackets for orthodontia in this invention consists of processes (A), (B), and (C) above.

process (A)

In process (A), zirconia powder which contains 1.7 to 3.2 mol % yttria and also consists of monoclinic and tetragonal crystals is molded. It is processed as follows, for example. A solution of zirconium oxy chloride with high purity that does not contain elements poisonous to the human body such as mercury or arsenic and a solution of yttrium chloride are mixed so that the yttria concentration will be 1.7 to 3.2 mol % by oxide conversion. A precipitation acquired by a conventional co precipitation method, hydrolysis method, or thermal decomposition method is dried, and temporarily baked at 800 to 1000°C. After that, it is smashed by a ball mill or attrition mill, and a starting material powder is acquired. If necessary, the oxides of Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni used in the bracket to lower sinter temperature or provide color can be mixed as solutions of water-soluble salts of chloride simultaneously, and this solution can be used to make oxides during the manufacturing process. The starting material powder acquired by this method has good sintering properties. It mainly consists of a uniform distribution of monoclinic surface crystals and tetragonal crystals with 0.1 μm or less average primary particle diameter. A similar starting material powder can be acquired by metal alkoxide methods, sol gel methods, gas phase methods, etc.

Next, this starting material powder is molded by conventional molding methods such as rubber press method, metal mold method, extrusion, injection molding, etc.

The molded body which has been manufactured in a rubber mold, metal mold, or extruded is baked temporarily before the final baking in process (B) to be made into shape of bracket for orthodontia. When the molded body is manufactured by injection molding, the sintered body can be in the shape of the desired brackets for orthodontia. In many cases, additional processing will not be needed.

process (B)

Process (B) is process where the molded body is sintered at 1200 to 1400°C. It is done by the following method, for example.

After the molded body acquired in process (A) is skinned, the temperature is increased up to 1200 to 1400°C at 20 to 100°C/hour. It is sintered at that temperature for 10 minutes to 3 hours. Then it is cooled down to approximately 600°C at 200 to 500°C/hour. After that, it is naturally cooled down to room temperature, and sintered zirconia is manufactured. If the sintering temperature is less than 1200°C, sintering is insufficient. However, if it exceeds 1400°C, the tetragonal crystals become unstable because of crystal particle growth. This is especially important for material that contains a low amount of yttria that is expected to have high toughness. Therefore, a dense sintered body cannot be acquired, and its corrosion resistance also becomes bad. Accordingly, a sintered body with the desired composition, crystal structure, and crystal particle diameter can be acquired. However, the porosity of this sintered body is 0.7 to 1.7 %, and mechanical strength and appearance may be insufficient. Therefore, the next process (C) will be necessary.

process (C)

Process (C) is process where the sintered body is heat treated under 1000 to 2000 air pressure at 1100 to 1400°C.

This process (C) is called HIP treatment (hot isostatic processing). It should be administered for 10 minutes to 3 hours. This HIP treatment eliminates porosity in the sintered body, and it becomes dense such as 1 % or less porosity. In addition, incomplete crystal particles can be eliminated. Transparency is good and appearance is improved. This HIP treatment has to be done under a non-reducing atmosphere. If the zirconia is reduced, it will become black or brown. If there is carbon or carbide in the atmosphere, a similar color may be found, so this should be avoided.

Next, the sintered body is processed into brackets for orthodontia of the desired type.

According to this invention, by using the sintered zirconia defined, it is possible to acquire brackets for orthodontia which have high toughness and mechanical strength. That is, when this sintered zirconia body receives external stress, since part of the tetragonal crystal zirconia component undergoes a local phase transformation to a monoclinic crystal, this absorbs the energy that tries to destroy the material (stress induced transformation reinforcing structure). Therefore, the material has high toughness and high strength.

In the sintered zirconia body which constitutes brackets for orthodontia of this invention, the average crystal particle diameter of the tetragonal crystal zirconia has to be 0.12 to 0.5 μm . If it is less than 0.12 μm , since the phase stability of the tetragonal crystal zirconia is too good, the stress induced transformation will not occur. Not only

that, it is hard to make a dense sintered body. On the other hand, if it exceeds 0.5 μm , the phase stability of the tetragonal crystal zirconia becomes bad. A drop in corrosion resistance occurs at high temperature during sterilization or when it is kept in bodily fluid for a long time. When the material is stressed, a phase transformation occurs along the crystal particles in the entire material, so the particles may be destroyed.

If the average crystal particle diameter of the tetragonal crystal zirconia is 0.12 to 0.5 μm , the phase stability of the tetragonal crystal is high. In order for the stress induced transformation reinforcing structure to work effectively, the amount of tetragonal crystal zirconia should be at least 50 mol % or higher.

The porosity of the sintered zirconia for the brackets must be 1 % or less. If it exceeds 1 %, strength drops and it will not be transparent. Not only that, the phase stability of the tetragonal crystal zirconia also becomes bad, and corrosion resistance becomes bad. The physical properties of the sintered zirconia changes depending on the type of starting material powder, the sintering conditions such as molding conditions, sintering temperature, pressure, etc. Sintered zirconia having the above performance is realized when the amount of yttria, which is a stabilizing substance is 1.7 to 3.2 mol %. If it is less than 1.7 mol %, the tetragonal crystal zirconia is unstable, and a dense sintered body cannot be acquired. On the other hand, if it exceeds 3.2 mol %, toughness drops considerably.

According to preferred state of this invention, the material can be colored by 0.5 wt. % maximum total of one or more oxides such as Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Ni. It can be blue, peach, yellow, green, etc. The brightness, color phase, and vividness are controlled by the type and amount of oxide. However, if it exceeds 0.5 wt. %, the color becomes dark, which is not preferred. By adding oxides such as Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, etc. to the starting material powder, it is possible to the lower sintering temperature. Thus, a sintered body where the average crystal particle diameter of the tetragonal zirconia is 0.12 to 0.5 μm can be easily acquired.

The Vicker's hardness of the sintered zirconia body is 900 to 1250 kg/mm^2 , and it is much softer than alumina. In some patients, the brackets contact adjacent teeth which may be worn due to teeth quality or the arrangement of the teeth. A coating layer which consists of a material softer than natural teeth or close to the hardness of natural teeth (essentially, 100 to 700 kg/mm^2 Vicker's hardness) can be used to prevent the above wear. If the thickness of the coating layer is less than 50 μm , the coating layer will be worn. On the other hand, if it exceeds 300 μm , the brackets will be hard to release from the sintered body, etc. A 50 to 300 μm range is good. The coating layer can be a single polymer resin such as polyurethane resin mixed with an inorganic powder such as alumina, magnesia, silica, or crystallized glass which has deposited fine crystal of mica, etc. As will be explained in the following, it is applied to the sintered zirconia body using direct dip coating, brush coating, or by using epoxy based adhesive, etc.

(Example of practice)

Next, based on example of practice, this invention is going to be explained in more detail.

Example of practice 1 process (A)

0.5 wt. % (by oxide conversion) of a solution of cadmium chloride with 98 % purity was mixed for with 99.5 % pure zirconia powder with which contained 2.5 mol % yttria. After the moisture was evaporated and removed, it was sintered at 950°C, and a starting material powder was manufactured. This powder consisted of monoclinic crystal zirconia and tetragonal crystal zirconia. The amount of tetragonal zirconia was 54.3 %, its relative surface area was 15 m²/g.

Next, this starting material powder was turned into a spherical shape using a spray drier and molded into brackets and test samples for physical measurement by a metal molding method.

Process (B)

After that, the temperature was increased to 1400°C at 100°C/hour in an electric oven. They were baked at that temperature for 2 hours. They were cooled down to approximately 600°C at 500°C/hour. After that, they were cooled down to room temperature in the oven. The relative weight of this sintered body was 6.0. Porosity was 1.6 %.

Process (C)

These sintered bodies were given an HIP treatment for 90 minutes at 1400°C under 2000 gas pressure in argon gas which contained 1 % oxygen. As a result, the amount of tetragonal zirconia contained in this sintered body was 95 mol %; the average particle diameter was 0.45 μm; its relative weight was 6.09 (porosity: 0.2 %). These sintered brackets were polished in a barrel, and shiny yellow brackets were manufactured. When the flexural strength of the sintered test samples was measured by JIS R1601 and toughness was measured by an IM method by Vicker's pressure mark, they were 1500 MPa and 6.7 MPa √m.

Example of practice 2.

Process (A)

A solution of zirconium oxy chloride with 99.5 % or higher purity and a solution of yttrium chloride with 99.5 % or higher purity were prepared so that the yttria concentration was 3.0 mol % by oxide conversion. A solution of cobalt chloride with 98.0 % purity and a copper chloride solution with 98 % purity were added and mixed so that the cobalt oxide concentration was 0.3 wt. % and the copper oxide concentration was 0.2 wt. % per entire oxide conversion. The precipitation acquired by adding an ammonium solution was dried, smashed, and sintered at 1000°C. After that, water was added, and it was smashed for 24 hours in a zirconia ball mill. This starting material powder consisted of monoclinic crystal zirconia and 68 mol % tetragonal crystal zirconia. Its relative surface area was 10 m²/g.

Next, this starting material powder was molded in a rubber mold by isostatic pressing at 2 ton/cm².

Process (B)

The temperature was increased to 1200°C at 100°C/hour in an electric oven. They were baked at that temperature for 2 hours. They were cooled down to approximately 600°C at 500°C/hour. After that, they were cooled down to room

temperature in the oven. The amount of tetragonal zirconia contained in the sintered material was 85 mol %; its average particle diameter was 0.2 μ m. Its relative weight was 6.02 (1.3 % porosity).

Process (C)

This sintered body was polished and processed into brackets and test samples for physical measurement. These sintered bodies were given an HIP treatment for 90 minutes at 1200°C. As a result, the relative weight became 6.1 (porosity rate almost 0). The sintered brackets were polished in a barrel, and transparent blue brackets were manufactured. When the flexural strength of the sintered test samples was measured by JIS R1601 and toughness was measured by an IM method, they were 1540 MPa and 5.2 MPa $\sqrt{\text{m}}$.

Example of practice 3

The brackets and test samples for physical measurement manufactured following example of practice 2 were dip-coated in liquid polyurethane resin currently available on the market (manufactured by Nippon Polyurethane Co., RU-39) containing 10 wt. % of the zirconia starting material powder manufactured in example of practice 2 and they were cured. A coating with 120 μ m thickness and 150 kg/mm² Vicker's hardness was formed. Shiny brackets which prevent wear of natural teeth were manufactured. There was no change in strength and toughness of the material by due to the coating layer.

Example of practice 4 to 11

The physical properties of brackets manufactured by similar methods as example of practice 2 were made by changing the composition, sintering temperature, and HIP treatment temperature. These were evaluated, and the results are shown in table 1. Table 1 also contains the results from examples of practice 1 to 3 above.

table 1

ex. of practice	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
yttria contained amount (mol %)	2.5	3.0	3.0	1.75	1.75	2.6	3.1	2.0	2.6	2.0	2.5
metal oxide and its contained amount (wt. %)	CdO 0.1	CoO 0.3	CoO 0.3	NiO 0.4	MnO 0.5	-	Cr ₂ O ₃ 0.3	-	ZnO 0.4	ZnO 0.3	ZnO 0.3
CuO 0.2	CuO 0.2								Fe ₂ O ₃ 0.1	Fe ₂ O ₃ 0.1	Cr ₂ O ₃ 0.01
Sintering temperature (°C)	1400	1200	1200	1200	1300	1400	1350	1400	1200	1300	1400
HIP treatment	1400	1200	1200	1200	1200	1350	1350	1300	1200	1300	1400

temperature (°C)											
relative weight of final sintered body (g/cm ³)	6.09	6.10	6.10	6.07	6.09	6.09	6.07	6.08	6.09	6.1	6.1
porous rate (%)	0.16	0	0	0.49	0.16	0.16	0.49	0.33	0.16	0	0
particle diameter of tetragonal crystal (μm)	0.45	0.2	0.2	0.2	0.3	0.45	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4
tetragonal crystal contained amount (mol %)	95	85	85	65	60	95	80	70	95	95	90
flexural strength (MPa)	1500	1540	1550	1400	1500	1600	1300	1450	1600	1500	1500
destruction toughness (MPa ^{1/2} m)	6.7	5.2	5.2	13.5	14.7	6.1	5.0	11.5	5.9	8.0	6.0
color: tone	yellow	blue	blue	green	black	pale yellow	purple red	pale yellow	milky white	yellow	yellow

(Effects of this invention)

As explained above, the brackets for orthodontia in this invention have high toughness and strength, and bending and chipping is not likely to occur. A coloring close to that of natural teeth (compared to the former metal brackets) is possible. Since these brackets are also transparent, they have excellent appearance. If necessary, they can be coated to prevent wear of other teeth.

Applicant: Hoya Co. Ltd.

Assigned representative: Shizuo Nakamura, patent attorney

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-170148

⑬ Int.Cl.^o

A 61 C 7/14
7/28

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月23日

7108-4C A 61 C 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

B

⑮ 発明の名称 歯列矯正用ブラケット

⑯ 特願 平1-311885

⑰ 出願 平1(1989)11月30日

⑱ 発明者 中島 紀一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

⑲ 出願人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

⑳ 代理人 弁理士 中村 静男

明細書

1. 発明の名称

歯列矯正用ブラケット

2. 特許請求の範囲

(1) イットリア安定化ジルコニア焼結体であって、

イットリアの含有量が1.7~3.2%以上であり、且つ正方晶ジルコニアの含有量が50.0~1%以上、正方晶ジルコニアの平均粒径が0.12~0.5μm、気孔率が1%以下の部分安定化ジルコニアにより構成されていることを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

(2) さらにCo, Cr, Mn, Cs, Cd, Sr, Pb, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物の一種または二種以上を合計0.5%以下含有することを特徴とする請求項1記載の歯列矯正用ブラケット。

(3) 表面に、ピッカース硬さ10.0~70.0kg/mm²の材料からなる厚さ5.0~30.0μmの被覆層を設けたことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の歯列矯正用ブラケット。

3. 発明の詳細な説明

【審査の利用分野】

本発明は矯正歯科で用いられる、審美性に優れ且つ高強度な歯列矯正用ブラケットに関する。

【従来技術】

各歯に接着したブラケットは歯列矯正の際、金属製ワイヤー等で強く引っ張られるため、破折、欠けを生じないように高強度、高韌性であることが必要とされる。従来、この条件に合う歯列矯正用材料としてステンレス鋼が広く使用されているが、ステンレス鋼は金属光沢を有し色彩的に目立ち審美性に欠けるという欠点があった。

そこで、この欠点を解決するものとして、特開昭64-25847号公報には中結晶アルミナを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。又、特開昭64-48451号公報にはイットリアを含有する单結晶ジルコニアを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。さらに、特開昭64-52448号公報には酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとから成るスピネル型結晶を有するセラミックスを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特開昭64-25847号公報に記載の単結晶アルミニナは透明性には優れているので審美性は良いが、加工コストが高く、またその強度に方向性があり、韧性が低いので、割れたり、欠けたりし易いという欠点がある。

又、前記特開昭64-48451号公報に記載のイットリアを含有する単結晶ジルコニア及び前記特開昭64-52448号公報に記載のスピネル型結晶セラミクスは透明性があり、審美性に優れているが、機械的強度が低く破折のおそれがあるという欠点がある。

したがって、本発明の目的は、審美性が高く、韧性、機械的強度の高い歯列矯正用ブラケットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、本発明の歯列矯正用ブラケットは、イットリア安定化ジルコニア焼結体であって、イットリアの含有量が1.7~3.2%である、

がその相変態部分に働くため、高韧性、高強度が発現するのである。

本発明の歯列矯正用ブラケットを構成するジルコニア焼結体において、正方晶ジルコニアの平均結晶粒径は0.12~0.5μmでなければならない。その理由は0.12μm未満では正方晶ジルコニアの相安定性が良すぎるため応力誘起変態強化作用が働きにくく、また緻密な焼結体を作りにくいからであり、一方0.5μmを超えると正方晶ジルコニアの相安定性が悪くなり、滅菌時の高温水蒸気中或いは長時間、体液中に投漬した場合の耐食性の低下がおこり、応力が材料に加わると材料全体に自り結晶粒界に沿って相変態が起こるので、粒界破壊が起こるおそれがあるからである。

そして上記の如く正方晶ジルコニアの平均結晶粒径が0.12~0.5μmであると正方晶の相安定性が高いので、応力誘起変態強化機構が有効に作用するためには正方晶ジルコニア含有量は实用上50%以上でなければならない。

且つ正方晶ジルコニアの含有量が50%以上、正方晶ジルコニアの平均粒径が0.12~0.5μm、気孔率が1%以下の部分安定化ジルコニアにより構成されていることを特徴とする。

本発明の好ましい態様によれば、着色のため、Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物の一種または二種以上を合計0.5%以下添加することもできる。さらに、咬耗しやすい歯質の患者の歯の保護のため、表面に、ピッカース硬度100~700kg/mm²の材料からなる厚さ5.0~3.0μmの被覆層を設けることもできる。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明によれば、上記で定義したジルコニア焼結体を用いることにより韧性、機械的強度の高い歯列矯正用ブラケットが得られる。即ちこのジルコニア焼結体が外部より応力を受けたとき、正方晶ジルコニア成分の一部が局部的に单斜晶に相変態することにより、材料を破壊しようとするエネルギーを緩和する作用(応力誘起変態強化機構)

また、このジルコニア焼結体の気孔率は1%以下でなければならない。その理由は1%を超えると、強度が低下し、透光性が得られず、また正方晶ジルコニアの相安定性が悪くなり、耐食性が低下するからである。ジルコニア焼結体の物性は原料粉末の性質、成形条件、焼結温度、圧力等の焼結条件によって変化するが、上記した性能を有するジルコニア焼結体は安定化物質であるイットリアの含有量が1.7~3.2%であるときに実現する。1.7%未満では正方晶ジルコニアが不安定で緻密な焼結体が得られず、また3.2%を超えると韧性が著しく低下する。

本発明の好ましい態様によれば、Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物の一種または二種以上を0.5%以下含有させることにより青色、桃色、黄色、緑色等に着色することができる。彩度、色相、明度は酸化物の種類、含有量によってコントロールするが、0.5%を超えると色調は暗くなるので好ましくない。またCr, Ni, Cu, Mn, Zn等の酸化物を原料粉末中に

少量添加することにより焼結温度を下げることが可能となり、結晶粒をさらに微細化でき、特に後で述べるH.I.P.処理をしなくとも緻密な焼結体が得られる。

ジルコニア焼結体の硬さはピッカース硬さで900~1250kg/mm²でありアルミナに比べてかなり軟らかいが、患者によってはプラケットが対合歯と接触し、歯質、歯並びの関係で対合歯を摩耗させる可能性があるので、天然歯より軟らかいか或いは天然歯の硬さに近い硬さ(実質的にはピッカース硬さ100~700kg/mm²)の材料からなる被覆層を設けることにより、上記摩耗を防ぐことができる。この被覆層の厚さは50μm未満であると被覆層が摩滅してしまい、300μmを超えるとプラケット焼結体との剥離などの不都合が生ずるので、50~300μmが良い。被覆層としてはエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の高分子樹脂を単独或いはアルミナ、マグネシア、シリカ等の無機材料粉末フィラーを混入したもの、マイカを分相した結晶化ガラスなどが用いられ、

後述するように直接或いは接合剤によりジルコニア焼結体に被覆される。

本発明のグラケットは、例えば次のようにして製造することができる。ヒ素、水銀等の人体に有害性の元素を含まない高純度のオキシ塩化ジルコニウムの水溶液と塩化イットリウムの水溶液とを、酸化物換算でイットリニア濃度が1.7~3.2mol 1%になるように混合し、周知の共沈法、加水分解法、熱分解法によって得た沈殿物を乾燥、800~1000℃で仮焼した後、ポールミルやアトリッショングミル等で粉碎して原料粉末を得る。なお着色或いは焼結温度を低下させるための上記酸化物については、必要に応じて上記水溶液混合時、例えば塩化物等の水溶性塩の水溶液として同時に混合することができる。こうして得た原料粉末は単斜晶と正方晶からなる、平均一次粒径が0.1μm以下の構成元素が均一に分布した焼結性の良好な粉末である。また金属アルミニド法、グルゲル法、気相法によっても同様な原料粉末を得ることができる。

次に上記原料粉末をラバープレス法、金型成形法、押出成形法、射出成形法等の周知の成形法を用いて成形し、成形体を得る。この成形体を脱脂した後、20~100℃/時の昇温速度で1200~1400℃まで昇温し、その温度で10分~3時間保持して焼結し、200~500℃/時の速度で約600℃まで冷却し、その後自然放冷して室温まで冷却する。焼結温度が1200℃未満では焼結が不十分であり、1400℃を超えると、イットリニア含有量が低く高韧性が期待される材料について特に顕著に認められることであるが、結晶粒成長のため正方晶が不安定となり、緻密な焼結体が得られずまた耐食性も悪くなる。このようにして所望の組成、結晶構造、結晶粒径の焼結体を得ることができる。しかしながら、この焼結体では気孔率が0.7~1.7%であり、十分な機械的強度、審美性が得られない場合がある。その場合はこの焼結体をH.I.P.処理を行なえば良い。即ち焼結体を1000~2000気圧下、1100~1400℃で10分~3時間加熱するのであ

る。このH.I.P.処理によって焼結体は気孔が押し潰されて気孔率1%以下と緻密になり、さらに結晶粒界の不完全性が改善されるので透光性を生じる等、審美性が向上する。なおH.I.P.処理は非還元性雰囲気で行なわなければならない。ジルコニアは還元されると黒または茶系に着色するからである。また雰囲気中に炭素や炭化物があると同様な着色が認められる場合もあるので避けたほうがよい。

次に焼結体を所望の歯列矯正用プラケットに加工する。ラバープレス法、金型成形法、押出成形法で作製した成形体は本焼結前に仮焼して一次加工することができる。成形体を射出成形で作製した場合は、焼結体の形状は所望の歯列矯正用プラケットの形状になるので、加工はバーレル研磨するだけでよい場合が多い。

こうして作製した歯列矯正用プラケット表面を、必要に応じてエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の高分子樹脂を単独或いはアルミナ、マグネシア、シリカ等の無機材料粉末フィラーを混入したもの、

マイカを分相した結晶化ガラスなど、天然由より軟らかいか或いは天然由の硬さに近い硬さ（ピッカース硬さ100～700kg/mm²）の材料を、直接ディップコート、刷毛塗り、或いはエポキシ系接着剤等を用いて50～300μmの厚さに被覆することにより被覆層を形成することもできる。即ち、このようにすることによってプラケットが対合由と接触し、由質、由並びの関係で患者によっては起り得る対合由の摩耗を防ぐことができる。前述の如くこの被覆層の厚さは50μm未満であると被覆層が摩耗してしまい、300μmをこえるとプラケット焼結体との剥離などの不都合が生ずる。

【実施例】

次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

純度99.5%以上のオキシ塩化ジルコニアの水溶液と純度99.5%の塩化イットリウムの水溶液を酸化物換算でイットリア濃度が2.0%

1%となるように調製し、酸化物換算量全体に対し酸化亜鉛濃度が0.3wt%になるように、純度が99.0%である塩化亜鉛の水溶液を加えて混合し、100℃まで徐々に加熱して水分を蒸発除去して得た沈殿物を乾燥、擦り潰し900℃で焼成した後、水を加えてジルコニア製ポールミルで24時間粉砕した。こうして得た原料粉末は单斜晶ジルコニアと38mol%の正方晶ジルコニアからなり、平均一次粒径が0.02μmであり、比表面積が20m²/gであった。

次に上記原料粉末を射出成形法によって、プラケット形状及び物性測定用試験片形状に成形、脱脂した後、電気炉中で100℃/時の昇温速度で1200℃まで昇温し、その温度に2時間保持して焼結し、500℃/時の速度で約600℃まで冷却し、その後、炉内で室温まで冷却した。この焼結体の正方晶ジルコニア含有量は9.0mol%、平均粒径は0.15μmであり、比重をアルキメデス法により測定したところ6.05であった。理想密度はほぼ6.1g/cm³であるから、気孔

率は0.8%である。プラケット形状焼結体をバーレ研磨して光沢のある白色のプラケットを作製した。また試験用焼結体の曲げ強さをJIS R1601、破壊靭性を荷重30kgのピッカース圧痕によるIM（インデンテーション・マイクロフラクチャー）法によって測定したところ、それぞれ1140MPa、10.5MPa \sqrt{m} であった。

実施例2

イットリアを2.5mol%含有し、純度が99.5%であるジルコニア粉末に、純度が98%である塩化カドミウムの水溶液を酸化物換算で0.5wt%混入し、水分を蒸発除去した後、950℃で焼成して原料粉末を作製した。粉末は单斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアとから成り、正方晶ジルコニア含有率は54.3%、比表面積は15m²/gであった。

次にスプレードライヤーを用いて球状化した上記原料粉末を、金型成形法によってプラケット形状及び物性測定用試験片形状に成形した後、電気炉中で100℃/時の昇温速度で1400℃まで

昇温し、その温度に2時間保持して焼結し、500℃/時の速度で約600℃まで冷却し、その後室温まで炉内で冷却した。この焼結体の比重は6.0、即ち気孔率は1.6%であった。これらの焼結体を酸素1%を含むアルゴンガス中で圧力20.0気圧下、1400℃で90分HIP処理を行なった結果、焼結体の正方晶ジルコニア含有量が9.5mol%、平均粒径が0.45μm、比重が6.09（気孔率で0.2%）となり真珠に似た色調になった。そして、プラケット形状の焼結体をバーレ研磨して光沢のある黄色のプラケットを作製した。また試験用焼結体の曲げ強さをJIS R1601、破壊靭性をピッカース圧痕によるIM法によって測定したところ、それぞれ1500MPa、6.7MPa \sqrt{m} であった。

実施例3

純度99.5%以上のオキシ塩化ジルコニアの水溶液と純度99.5%の塩化イットリウムの水溶液を酸化物換算でイットリア濃度が3.0%となるように調製し、酸化物換算量全体に對

特開平3-170148 (5)

し酸化コバルト濃度0.3wt%、酸化銅濃度0.2wt%になるように純度98%の塩化コバルト水溶液及び純度98%の塩化銅水溶液を加えて混合し、アンモニア水溶液を添加して得た沈殿物を乾燥、振り潰し1000°Cで焼成した後、水を加えてジルコニア製ポールミルで24時間粉砕した。

こうして得た原料粉末は単斜晶ジルコニアと68.01%の正方晶ジルコニアからなり、比表面積が1.0m²/gであった。

次に上記原料粉末を2トン/cm²の静水圧でラバープレス法によって成形した後、電気炉中で100°C/時の昇温速度で1200°Cまで昇温し、その温度に2時間保持して焼結し、500°C/時の速度で約600°Cまで冷却し、その後、室温まで炉内で冷却した。この焼結体の正方晶ジルコニア含有量は85モル%、平均粒径は0.2μm、比重は6.02(気孔率1.3%)であった。この焼結体をプラケット形状及び物性測定用試験片に研削加工し、1200°Cで90分HIP処理したところ比重は6.1(気孔率ほぼ0)となった。

プラケット形状焼結体をバーレ研磨して透光性光沢のある青色のプラケットを作製した。また試験用焼結体の曲げ強さをJIS R1601、破壊韧性をIM法によって測定したところ、それぞれ154.0MPa、5.2MPa $\sqrt{\text{m}}$ であった。

実施例4

実施例3によって作製したプラケットおよび物性測定用試験片を、実施例3によって作製したジルコニア原料粉末を10重量%分散した液状の市販ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン社製RU-39)にディップコートして硬化して、表面に厚さ120μm、ピッカース硬さ150kg/mm²の被覆層を形成し、天然樹の摩耗を防ぐ、光沢のあるプラケットを作製した。被覆層形成による材料の強度、韧性の変化はなかった。

実施例5~10

組成比、焼結体焼成温度、HIP処理温度を変えて実施例3と同様な方法で作製したプラケットの材料物性を表-1に示す。なお、表-1には前記実施例1~4の結果も併せて示した。

表-1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
イオトリア含有量(wt%)	2.0	2.9	3.0	3.0	1.75	1.75	2.6	3.1	2.0	2.6
金属酸化物とその含有量(wt%)	ZnO 0.3 CuO 0.5 CuO 0.3 CuO 0.2	CdO 0.5 CoO 0.3 CoO 0.3 CoO 0.2	CoO 0.3 NiO 0.4 NiO 0.4 NiO 0.4	NiO 0.4 MnO 0.5 MnO 0.5 MnO 0.5	— — — —	Cr ₂ O ₃ 0.5 — — —	— — — —	— — — —	ZnO 0.4 — — —	
焼結温度(°C)	1200	1400	1200	1200	1200	1300	1400	1350	1400	1200
HIP処理温度(°C)	—	1400	1200	1200	1200	1200	1350	1350	1300	1200
最終焼結体の比重(g/cm ³)	6.05	6.09	6.1	6.1	6.07	6.09	6.09	6.07	6.08	6.09
気孔率(%)	0.52	0.16	0	0	0.49	0.16	0.16	0.49	0.33	0.16
正方晶の粒径(μm)	0.15	0.45	0.2	0.2	0.2	0.2	0.45	0.3	0.4	0.2
正方晶含有量(wt%)	90	95	85	85	85	60	85	80	70	95
曲げ強さ(MPa)	1140	1500	1540	1550	1400	1500	1600	1300	1450	1600
破壊韧性(MPa $\sqrt{\text{m}}$)	10.5	8.7	5.2	5.2	18.5	14.7	16.1	5.0	11.5	5.9
色調	白	黄	青	青	茶	黒	淡黄	紅	淡黄	白

平成3年2月20日

通

特許庁長官 植松敏殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第311885号

2. 発明の名称

前歯矯正用ブラケットの製造方法

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ホーヤ株式会社

4. 代理人

住所 〒101 東京都千代田区岩本町3丁目4番11号

国竹ビル4階 (電話03-5687-8371)

氏名 弁理士(8086)中村静男

5. 补正の対象

明細書全文

6. 补正の内容

別紙の通り

特許庁
3.2.21
小野

訂正明細書

1. 発明の名称

歯列矯正用ブラケットの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) イットリアを1.7~3.2%含有し、結晶系が単結晶と正方晶とからなるジルコニア粉末を成形し、成形体を得る工程(A)と、

前記成形体を1200~1400℃で焼結し、ジルコニア焼結体を作製する工程(B)と、

前記焼結体を1000~2000気圧下、1100~1400℃で熱処理する工程(C)と、を含むことを特徴とする歯列矯正用ブラケットの製造方法。

(2) ジルコニア粉末にCa, Cr, Mn, Cs, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物の一種または二種以上を合計0.5%以下含有させることを特徴とする請求項1記載の歯列矯正用ブラケットの製造方法。

(3) 工程(C)の後、前記焼結体に被覆層を設ける、請求項1または2に記載の歯列矯正用ブラケ

ットの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業の利用分野】

本発明は矯正歯科で用いられる、審美性に優れ且つ高強度な歯列矯正用ブラケットの製造方法に関する。

【従来技術】

各歯に接着したブラケットは歯列矯正の際に、金属製ワイヤー等で強く引っ張られるため、破折、欠けを生じないように高強度、高剛性であることが必要とされる。従来、この条件に合う歯列矯正用材料としてステンレス鋼が広く使用されているが、ステンレス鋼は金属光沢を有し色彩的に目立ち審美性に欠けるという欠点があった。

そこで、この欠点を解決するものとして、特開昭64-25847号公報には単結晶アルミナを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。又、特開昭64-46451号公報にはイットリアを含有する単結晶ジルコニアを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。さらに、特開昭64-52448号公

報には酸化マグネシウムと酸化アルミニウムどちら成るスピネル型結晶を有するセラミックスを使用した歯列矯正用プラケットが開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特開昭64-25847号公報に記載の単結晶アルミニナは透明性には優れているので審美性は良いが、加工コストが高く、またその強度に方向性があり、韌性が低いので、割れたり、欠けたりしやすいという欠点がある。

又、前記特開昭64-16451号公報に記載のイットリアを含有する単結晶ジルコニア及び前記特開昭64-52448号公報に記載のスピネル型結晶セラミックスは透明性があり、審美性に優れているが、機械的強度が低く破折のおそれがあるという欠点がある。

したがって、本発明の目的は、審美性が高く、韌性、機械的強度の高い歯列矯正用プラケットの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するためになされたも

のであり、本発明の歯列矯正用プラケットの製造方法は、イットリアを1.7~3.2±1%含有し、結晶系が単斜晶と正方晶とからなるジルコニア粉末を成形し、成形体を得る工程(A)と、

前記成形体を1200~1400°Cで焼結し、ジルコニア焼結体を作製する工程(B)と、

前記焼結体を1000~2000気圧下、1100~1400°Cで熱処理する工程(C)と、を含むことを特徴としている。

さらに、前記ジルコニア粉末にCo, Cr, Mn, Ca, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物の一種または二種以上を合計0.5~1%以下含有させることを特徴としている。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のプラケットの製造方法は、上述の工程(A)、(B)および(C)を含むものである。

工程(A)

工程(A)は、イットリアを1.7~3.2±1%含有し、結晶系が単斜晶と正方晶とからなるジルコニア粉末を成形し、成形体を得る工程で

あり、例えば以下のようにして行われる。

ヒ素、水銀等の人体に為害性の元素を含まない高純度のオキシ塩化ジルコニウムの水溶液と塩化イットリウムの水溶液とを、酸化物換算でイットリア濃度が1.7~3.2±1%になるように混合し、周知の共沈法、加水分解法、熱分解法によって得た沈殿物を乾燥、800~1000°Cで仮焼した後、ポールミルやアトリッシュンミル等で粉砕して原料粉末を得る。なお着色或いは焼結温度を低下させるためプラケットに含有させるCo, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物については、必要に応じて上記水溶液混合時、例えば塩化物等の水溶性塩の水溶液として同時に混合し、プラケットの製造過程で酸化物にすることができる。こうして得た原料粉末は単斜晶と正方晶からなり、例えば平均一次粒径が0.1~1μm以下の構成元素が均一に分布した焼結性の良好な粉末である。また金属アルコキシド法、ソルゲル法、気相法によっても同様な原料粉末を得ることができる。

次に上記原料粉末をラバープレス法、金型成形法、押出成形法、射出成形法等の周知の成形法を用いて成形し、成形体を得る。

そして、前記ラバープレス法、金型成形法、押出成形法で作製した成形体は工程(B)の本焼結前に仮焼して一次加工して歯列矯正用プラケットの形状とすることもできる。また、成形体を射出成形で作製した場合は、成形体の形状は所望の歯列矯正用プラケットの形状になるので、特に後加工する必要はない。

工程(B)

工程(B)は、前記工程(A)で得られた成形体を1200~1400°Cで焼結し、ジルコニア焼結体を作製する工程であり、例えば以下のように行われる。

工程(A)で得られた成形体を脱脂した後、20~100°C/時の昇温速度で1200~1400°Cまで昇温し、その温度に10分~3時間保持して焼結し、200~500°C/時の速度で約600°Cまで冷却し、その後自然放冷して室温まで

冷却してジルコニア焼結体を作製する。焼結温度が1200°C未満では焼結が不十分であり、1400°Cを超えると、イットリア含有量が低く高韧性が期待される材料について特に顯著に認められることであるが、結晶粒成長のため正方晶が不安定となり、緻密な焼結体が得られずまた耐食性も悪くなる。このようにして所望の組成、結晶構造、結晶粒径の焼結体を得ることができる。しかしながら、この焼結体では気孔率が0.7~1.7%であり、十分な機械的強度、審美性が得にくい。そこで次の工程(C)が必要となる。

工程(C)

工程(C)は、前記工程(B)で得られた焼結体を1000~2000気圧下、1100~1400°Cで熱処理する工程である。

この工程(C)は、HIP処理(熱間静水圧処理)と呼ばれ、本発明においては10分~3時間行なうのが好ましい。このHIP処理によって焼結体は気孔が押し潰されて気孔率1%以下と緻密になり、さらに結晶粒界の不完全性が改善される

の理由は0.12μm未満では正方晶ジルコニアの相安定性が良すぎるため応力誘起変態強化作用が働きにくく、また緻密な焼結体を作りにくいからであり、一方0.5μmを超えると正方晶ジルコニアの相安定性が悪くなり、滅菌時の高温水蒸気中或いは長時間、体液中に投漬した場合の耐食性の低下がおこり、応力が材料に加わると材料全体に亘り結晶粒界に沿って相変態が起こるので、粒界破壊が起こるおそれがあるからである。

そして上記の如く正方晶ジルコニアの平均結晶粒径が0.12~0.5μmであると正方晶の相安定性が高いので、応力誘起変態強化機構が有効に作用するためには正方晶ジルコニア含有量は実用上50.001%以上とするのが好ましい。

また、プラケットを構成するジルコニア焼結体の気孔率は、上記したように1%以下とするのが好ましい。その理由は1%を超えると、強度が低下し、透光性が得られず、また正方晶ジルコニアの相安定性が悪くなり、耐食性が低下するからである。ジルコニア焼結体の物性は原料粉末の性質、

ので透光性を生じる等、審美性が向上する。なおHIP処理は非還元性雰囲気で行なわなければならない。ジルコニアは還元されると黒または茶系に着色するからである。また雰囲気中に炭素や炭化物があると同様な着色が認められる場合もあるので避けたほうがよい。

次に必要に応じてHIP処理後の焼結体を所望の歯列矯正用プラケットに加工する。

本発明によれば、素材としてジルコニア焼結体を用いることにより韌性、機械的強度の高い歯列矯正用プラケットが得られる。即ちこのジルコニア焼結体が外部より応力を受けたとき、正方晶ジルコニア成分の一部が局部的に準斜晶に相変態することにより、材料を破壊しようとするエネルギーを緩和する作用(応力誘起変態強化機構)がその相変態部分に働くため、高韌性、高強度が発現するのである。

歯列矯正用プラケットを構成するジルコニア焼結体において、正方晶ジルコニアの平均結晶粒径は0.12~0.5μmであるのが好ましい。そ

成形条件、焼結温度、圧力等の焼結条件によって変化するが、上記した性能を有するジルコニア焼結体は安定化物質であるイットリアの含有量が、上記したように1.7~3.2~0.1%であるときに実現する。1.7~0.1%未満では正方晶ジルコニアが不安定で緻密な焼結体が得られず、また3.2~0.1%を超えると韌性が著しく低下する。

本発明の好ましい態様によれば、Co, Cr, Mn, Ce, Cd, Sr, Fe, Cu, Zn, Sb, V, Niの酸化物の一種または二種以上を合計0.5~1%以下含有させることにより青色、桃色、黄色、緑色等に着色することができる。彩度、色相、明度は酸化物の種類、含有量によってコントロールするが、0.5~1%を超えると色調は暗くなるので好ましくない。またCr, Ni, Cu, Mn, Zn等の酸化物を原料粉末中に少量添加することにより焼結温度を下げることが可能となり、前記した0.12~0.5μmの正方晶ジルコニアの平均結晶粒径を有する焼結体が得やすくなる。

プラケットを構成するジルコニア焼結体の硬さ

はピッカース硬さで900~1250kg/mm²でありアルミナに比べてかなり軟らかいが、患者によつてはプラケットが対合歯と接触し、歯質、歯並びの関係で対合歯を摩耗させる可能性があるので、天然歯より軟らかいか或いは天然歯の硬さに近い硬さ（実質的にはピッカース硬さ100~700kg/mm²）の材料からなる被覆層を設けることにより、上記摩耗を防ぐことができる。この被覆層の厚さは50μm未満であると被覆層が際立つてしまい、300μmを超えるとプラケット焼結体との剥離などの不都合が生ずるので、50~300μmが良い。被覆層としてはエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の高分子樹脂を単独或いはアルミナ、マグネシア、シリカ等の無機材料粉末フィラーを混入したもの、マイカの微結晶を折出した結晶化ガラスなどが用いられ、例えば、直接ティップコート、刷毛塗り或いはエポキシ系接着剤を用いてジルコニア焼結体に被覆される。

【実施例】

次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説

この焼結体の比重は6.0、即ち気孔率は1.6%であった。

工程（C）

この焼結体を酸素1%を含むアルゴンガス中で圧力2000気圧下、1400℃で90分HIP処理を行なった。その結果、焼結体の正方晶ジルコニア含有量が95±1%、平均粒径が0.45μm、比重が6.09（気孔率で0.2%）となり、プラケット形状の焼結体をバーレル研磨して光沢のある黄色のプラケットを作製した。また試験用焼結体の引張強さをJIS R1601、破壊韧性をピッカース硬度によるIM法によって測定したところ、それぞれ15.00MPa、6.7MPa \sqrt{m} であった。

実施例2

工程（A）

純度99.9%以上のオキシ塩化ジルコニウムの水溶液と純度99.5%の塩化イットリウムの水溶液を酸化物換算でイットリウム濃度が3.0±1%となるように調製し、酸化物換算量全体に対

明する。

実施例1

工程（A）

イットリウムを2.5±1%含有し、純度が99.5%であるジルコニア粉末に、純度が98%である塩化カドミウムの水溶液を酸化物換算で0.1vt%混入し、水分を蒸発除去した後、950℃で焼成して原料粉末を作製した。粉末は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアとから成り、正方晶ジルコニア含有率は54.3%、比表面積は1.5m²/gであった。

次にスプレードライヤーを用いて球状化した上記原料粉末を、金型成形法によってプラケット形状及び物性測定用試験片形状に成形し成形体を得た。

工程（B）

得られた成形体を電気炉中で100℃/時の昇温速度で1400℃まで昇温し、その温度に2時間保持して焼結し、500℃/時の速度で約600℃まで冷却し、その後室温まで炉内で冷却した。

し酸化コバルト濃度0.3vt%、酸化銅濃度0.2vt%になるよう純度98%の塩化コバルト水溶液及び純度98%の塩化銅水溶液を加えて混合し、アンモニア水溶液を添加して得た沈殿物を乾燥、振り洗し1000℃で焼成した後、水を加えてジルコニア製ポールミルで24時間粉碎した。こうして得た原料粉末は単斜晶ジルコニアと68±1%の正方晶ジルコニアからなり、比表面積が1.0m²/gであった。

次に上記原料粉末を2トン/cdの静水圧でラバープレス法によって成形し、成形体を得た。

工程（B）

得られた成形体を電気炉中で100℃/時の昇温速度で1200℃まで昇温し、その温度に2時間保持して焼結し、500℃/時の速度で約600℃まで冷却し、その後、室温まで炉内で冷却した。この焼結体の正方晶ジルコニア含有量は85モル%、平均粒径は0.2μm、比重は6.02（気孔率で1.3%）であった。

工程（C）

この焼結体をプラケット形状及び物性測定用試験片に研削加工し、1200℃で90分H.I.P.処理したところ比重は6.1(気孔率は0%)となつた。プラケット形状焼結体をバレル研磨して透光性光沢のある青色のプラケットを作製した。また試験用焼結体の曲げ強さをJIS R1601、破壊韧性をIM法によって測定したところ、それぞれ1540 MPa、5.2 MPa \sqrt{m} であった。

実施例3

実施例2によって作製したプラケットおよび物性測定用試験片を、実施例2によって作製したジルコニア原料粉末を、10重量%分散した液状の市販ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン社製RU-39)にティップコートして硬化して、表面に厚さ120 μ m、ピッカース硬さ150 kg/mm²の被覆層を形成し、天然ガラスの摩耗を防ぐ、光沢のあるプラケットを作製した。被覆層形成による材料の強度、韧性の変化はなかつた。

実施例4~11

組成比、焼結体焼成温度、H.I.P.処理温度を変

えて実施例2と同様な方法で作製したプラケットの材料物性を表-1に示す。なお、表-1には前記実施例1~3の結果も併せて示した。

(以下余白)

表-1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
イットリア含有量(wt%)	2.5	3.0	3.0	1.75	1.75	2.0	3.1	2.0	2.6	2.0	2.5
金属性化物とその含有量(wt%)	CdO 0.1 CuO 0.2	CeO 0.3 CuO 0.2	CnO 0.3 CuO 0.2	NiO 0.4 CuO 0.2	MnO 0.5 CuO 0.2	-	Cr ₂ O ₃ 0.3 CuO 0.2	-	ZnO 0.4 CuO 0.2	ZnO 0.3 Fe ₂ O ₃ 0.1	ZnO 0.3 Fe ₂ O ₃ 0.1
焼結温度(℃)	1400	1200	1200	1200	1300	1400	1350	1400	1200	1300	1400
H.I.P.処理温度(℃)	1400	1200	1200	1200	1200	1350	1350	1300	1200	1300	1400
最終焼結体の比重(g/cm ³)	6.09	6.10	6.10	6.07	6.09	6.07	6.08	6.09	6.1	6.1	6.1
気孔率(%)	0.18	0	0	0.49	0.18	0.18	0.49	0.33	0.18	0	0
正方晶の粒径(μm)	0.45	0.2	0.2	0.2	0.3	0.45	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4
正方晶含有量(wt%)	95	85	85	65	60	95	60	70	95	95	90
曲げ強さ(MPa)	1500	1540	1550	1400	1500	1600	1300	1450	1600	1500	1500
破壊韧性(MPa \sqrt{m})	8.7	6.2	5.2	13.5	14.7	8.1	6.0	11.5	5.9	8.0	6.0
色調	黄	青	青	綠	黒	淡黄	赤紫	淡黄	乳白色	黄	黄

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明によれば、高韧性、高強度で破折や欠けがおこりにくく、さらに、金属にくらべて色調が天然色に近い緑色が可能で透明感もあるので審美性に優れ、必要に応じて被膜層も形成でき対合歯の摩耗を防ぐことができる歯列矯正用ブラケットを製造することができる。

出願人 ホーヤ株式会社
代理人 弁理士 中村 静男